

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-157210

(43)Date of publication of application : 18.06.1990

(51)Int.CI. A61K 7/021
A61K 7/02

(21)Application number : 63-310521

(71)Applicant : SANSHO SEIYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 07.12.1988

(72)Inventor : MOTONO MASAHIRO

(54) SKIN COLORANT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a skin colorant composed of a tannin and a water-soluble metal salt, easily applicable to the skin absolutely without damaging the skin and capable of tinting the skin in natural healthy suntan color.

CONSTITUTION: The objective skin colorant is composed of (A) a tannin and one or more kinds of water-soluble salt of copper, zinc, tin, magnesium or aluminum, (B) monomer - pentamer of condensed tannin (e.g. catechin tannin or geraniin tannin) or (C) a tannin, a water-soluble iron salt and an S-containing organic or inorganic compound (e.g. L-cysteine or sodium bisulfite). The skin can be colored in a brown-based color by the use of the above combination. The darkness and deepness of the color tone can be adjusted by mixing various kinds of tannins. The combination B is especially suitable for developing a dark color. The color developed by the above colorant is resistant to washing, etc., and is eliminated by natural metabolism.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 平2-157210

⑬ Int. Cl.⁵
A 61 K 7/021
7/02

識別記号 庁内整理番号
K 7306-4C
K 7306-4C

⑭ 公開 平成2年(1990)6月18日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑮ 発明の名称 皮膚着色料

⑯ 特願 昭63-310521
⑰ 出願 昭63(1988)12月7日

⑱ 発明者 本野 正大 福岡県久留米市西町272-5
⑲ 出願人 三省製薬株式会社 福岡県大野城市大池2丁目26-7
⑳ 代理人 弁理士 新井 力 外2名

明細書

1. 発明の名称 皮膚着色料

2. 特許請求の範囲

1. タンニンと水溶性銅、亜鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム塩の1種又は2種以上よりなることを特徴とする皮膚着色料。
2. 締合型タンニンの1~5量体と水溶性鉄塩よりなることを特徴とする皮膚着色料。
3. タンニンと水溶性鉄塩並びに有機又は無機のイオウを含む化合物よりなることを特徴とする皮膚着色料。
4. タンニンと水溶性銅、亜鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム塩の1種又は2種以上を混合した1液型であることを特徴とする皮膚着色料。
5. タンニンの含有液の第1液と水溶性銅、亜鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム塩水溶液の1種又は2種以上の第2液の2液型であることを特徴とする皮膚着色料。
6. 水溶性銅、亜鉛、錫、マグネシウム又はア

ルミニウム塩がリン酸銅、硫酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅、酢酸亜鉛、塩化第一錫、塩化第二錫、塩化マグネシウム、塩化アルミニウムである請求項1、4又は5記載の皮膚着色料。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、タンニンと金属塩とよりなる、皮膚によくなじみ何ら損傷を与えることなく自然の日焼けの健康色を皮膚に着色する皮膚着色料に関するものである。

【従来の技術】

従来の皮膚の着色料としては、顔に生じたしみ、そばかす等を遮蔽したり、顔色を引き立たせる目的で主として女性が用いている白色を主体とした白粉類、顔のうち口、頬に紅系の色を塗りポイントを強調する口紅、頬紅などの紅類、目の周囲に色彩を施したり、まゆ毛の形を整えたりするアイシャドー、まゆ墨等は古くから用いられている一種の皮膚着色料である。

近時、古くからの上記白粉、メイクアップ化粧

料のように、主として顔に使用し顔色を調整したり、顔の一部を強調したりして顔の一部を引き立たせる着色料の他に、顔及び顔以外の体の部分に塗って健康色、特に日焼けにより生じた褐色の肌色を出す皮膚着色料が、若者の間で注目を浴びてきた。例えば、ジヒドロキシアセトンを主成分とする組成物及びインドール誘導体を用いて、日焼けの色と殆ど同じ色を皮膚にあたえる皮膚着色剤（特開昭62-270512号公報）等が知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来の皮膚着色料は白粉、メイクアップ化粧料のように顔料系のものであって、これらを皮膚に塗っても、入浴等の際身体を洗った場合落ち易い欠点があった。

ジヒドロキシアセトンを主成分とする着色料により得られる色調は、日光の露と無関係にヒドロキシアセトンから作られる中間生成物と皮膚の淡白成分との反応により生ずる皮膚染色反応であるので、単調な色調しか発色できない不便性、連続的に使用した後では、皮膚の角質化の程度によ

水溶性鉄塩と有機又は無機のイオウを含む化合物よりなる皮膚着色料、タンニン含有液と水溶性銅、亜鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム塩水溶液の1種又は2種以上を混合した1液型皮膚着色料、タンニン含有液を水溶性銅、亜鉛、錫、マグネシウム又はアルミニウム塩の1種又は2種以上の水溶液との2液型皮膚着色料である。

一般にタンニンは植物成分中に存在するポリオキシフェノール類で、皮膚、粘膜に対して吸収作用を持つと言われている。この作用を利用して、古くより皮なめし剤、吐瀉薬或いは消炎薬として広く用いられていた。

タンニンは一般に加水分解型タンニン、縮合型タンニン及び新型タンニンに大別される。

加水分解型タンニンは、酸、アルカリ又は酵素により加水分解されて多価アルコールとフェノールカルボン酸を生成する。この生成するフェノールカルボン酸の種類によって、没食子酸を生成するガロタンニン、エラグ酸を生成するエラジタンニン、他のフェノールカルボン酸のみ又はこれ

って得られる色合いが異なるという現象を生じさせる。また、得られた染色剤は皮膚を洗うと不規則に除去されるので色合いの相違を生じたりする。

本発明は顔料系の着色料ではなく、洗浄等により脱色することなく、自然の代謝により消失する褐色を主体とする皮膚着色料を提供すること目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、タンニン類と金属塩による発色について研究したところ、タンニン類と銅、亜鉛、錫、マグネシウム、アルミニウムの金属塩との反応により、又は縮合型タンニンの1～5量体と鉄塩との反応により、褐色を主体とし更に他の色にも皮膚を着色することができ、しかも、この化合物が皮膚の表面とよくなじむことを見出し本発明を完成した。

本発明は、タンニンと水溶性銅、亜鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム塩の1種又は2種以上よりなる皮膚着色料、縮合型タンニンの1～5量体と水溶性鉄塩よりなる皮膚着色料、タンニンと

と没食子酸を生成する他の加水分解型タンニンに分類される。

そして、ガロタンニンとしては五倍子タンニン、没食子タンニン、タンニン酸等がある。エラジタンニンとしてはゲラニイン（ゲンノショウコタンニン等）、オイゲニイン（丁子タンニン等）、ブニカコルテイン（ザクロ果皮タンニン等）等がある。他の加水分解型タンニンとしてはトラバイン（莢果タンニン等）、テルケビン（ミロバラタンニン等）、ブニカリーン（ザクロ果皮タンニン等）がある。

縮合型タンニンは、酸、アルカリ、酵素によってもその基本骨格が加水分解されないタンニンで、その基本骨格となるフラバノン-3-オール誘導体としては(-)-エピカテキン、(+)-カテキン、(-)-エピガロカテキン等が最も多く、これらが4位と8位、4位と6位でC-C結合、或いはこれらの結合に更に2位と5位、7位とOHがエーテル結合した2量体、3量体、4量体・・・等がある。单純縮合型タンニンとしてはア

レカタンニン（横櫛子タンニン等）、シンナムタンニン（桂皮タンニン等）等がある。複合縮合型タンニンとしてはガントリン（阿仙葛タンニン等）、シンコナイン（キナ皮タンニン等）、カンデリン（オヒルギタンニン等）がある。

新型タンニンは、縮合型の構成単位であるフラン-3-オール誘導体と加水分解型タンニンとが結合したタンニン群で、縮合型タンニンと加水分解型タンニンの両構成要素を具备したタンニンである。

本発明に用いるタンニンはこれらのタンニンが使用されるが、特に加水分解型タンニンのタンニン酸、五倍子タンニン、ピロガロールタンニン、ゲラニイン等、縮合型タンニンのアレカタンニン、シンナムタンニン、茶、ハマメリスから抽出したカテキンタンニン等が好適に使用される。

本発明に使用する上記タンニンと使用する水溶性銅、亜鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム塩は、各金属の塩化物、酢酸塩、磷酸塩、リン酸塩等の水溶性塩で、特に硫酸銅、リン酸銅、塩化第

、カテコール系タンニンを用いる場合は、銅塩は黄緑色、錫塩は黄褐色、亜鉛塩は赤褐色、マグネシウム塩は茶褐色、アルミニウム塩は赤褐色に発色する。

ピロガロール系タンニンを用いる場合は、銅塩は深緑色、亜鉛塩は黄褐色、錫塩は黄色、マグネシウム塩はレモン色、アルミニウム塩は橙色に発色する。

以上の色調を基調として、各種タンニンを混合することによって、色調の濃淡、深浅を調節することができる。特に縮合型タンニンの1～5量体と水溶性鉄塩は、濃色調を現出させる場合に好適に使用できる。

また、アスコルビン酸及びその塩類、亜硫酸水素ナトリウム、L-システィン及びその塩類、又はD,L-システィン及びその塩類、ビタミンE及びその誘導体の1種又は2種以上を混合することによって、微妙な色調の調整ができる。一方、加水分解コラーゲン、カチオン化加水分解コラーゲン、加水分解シルク、加水分解エラスチン、カゼ

ー銅、塩化第二銅、塩化第一錫、酢酸亜鉛、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、リン酸亜鉛等が好適である。

また、縮合型タンニンの1～5量体と使用する水溶性鉄塩としては、塩化第一鉄、塩化第二鉄等が好適である。

上記縮合型タンニンの1～5量体は、例えばカテキンタンニン、ゲラニインタンニン等が挙げられる。

また、タンニンと水溶性鉄塩と併用する無機又は有機のイオウを含む化合物としては、L-システィン及びその塩類、又はD,L-システィン及びその塩類、亜硫酸水素ナトリウム等が挙げられる。

本発明の皮膚着色料は、上記タンニンの1種又は2種以上と水溶性銅、亜鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム塩の1種又は2種以上よりなるものである。そして、その製剤形態は使用により1液型、2液型のいずれの形態も採用することができる。

発色の色彩は、タンニンとしてカテキンタンニ

ンナトリウム、ピロリドンカルボン酸及びその塩類の1種又は2種以上を配合することによって、皮膚上に艶のある日焼け色を発色することができ、かつ、染色の褐色を防止することもできる。

また、水溶性銅、亜鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム塩の2種以上を配合して、その中間色を得ることができる。

本発明の皮膚着色料は、1液型の場合はタンニンと水溶性銅、亜鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム塩を、前者0.1～10.0%（重量）、好適には1.0～5.0%（重量）、後者0.01～5.0%（重量）、好適には1.0～3.0%（重量）を含む水溶液とし、これにプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エタノールを含む被剤、乳剤、クリームであって、これを直接皮膚に塗布することにより褐色系の色彩に皮膚を染めることができる。

2液型の場合は、タンニンの0.1～10.0%（重量）、好適には1.0～5.0%（重量）の水溶液にプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール及

びエタノールを加えたものを第1液とする。

水溶性銅、亜鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム塩の0.1～10.0%(重量)、好適には2.0～5.0%(重量)水溶液にエタノールを加えたものを第2液とする。

本発明の皮膚着色料を用いて皮膚を着色するには、1液型の場合はタンニンと金属塩を混合した液をそのまま皮膚に塗布すればよい。

2液型の場合は第1液をまず皮膚に塗布し、その後第2液を塗布する。

なお、本発明の着色料を皮膚に塗布した後、石鹼やクレンジングクリーム等の皮膚洗浄剤で洗っても容易に着色料が落ちることはない。

しかし、これを脱色したい場合は、着色した皮膚の上からチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸アルミニウムカリウム、アスコルビン酸等の液を塗布すると容易に脱色することができる。

これらの脱色剤を用いてタンニン皮膚着色を脱色するには、脱色剤を0.01～20.0%、好適には0.1

～5.0%の水溶液をつくり、それを直接皮膚に塗布しても良く、また、皮膚洗浄用の化粧料中にこれら脱色剤を配合したもので皮膚を塗擦することによっても簡単に脱色することができる。

脱色剤の使用例(本例の%は重量%である)

・タンニン皮膚着色料用脱色クレンジングローション

水酸化ナトリウム 1.0%、トリエタノールアミン 1.0%、プロピレングリコール 10.0%、N-ラウロイル-L-グルタミン酸モノナトリウム 20.0%、リン酸ナトリウム 2.0%、EDTA・2ナトリウム 0.01%、アスコルビン酸 1.0%を精製水で100%とし、これを混合溶解する。液を適量取り、着色部位に指でよくのばす。その後、水洗すると綺麗に脱色する。

・タンニン皮膚着色料用脱色クレンジングクリーム

A. 自己乳化型モノステアリン酸グリセリン

12.0%

サラシミツロウ 3.0%

鯨ロウ	3.0%
流動パラフィン	40.0%
B. グリセリン	4.0%
マルチトール液	3.0%
精製水で100%とする。	.
C. 亜硫酸水素ナトリウム	0.5%
ポリリン酸ナトリウム	3.0%
精製水で100%とする。	.

A、Bを加熱溶解し、BをAに攪拌しながら徐々に添加して乳化する。冷却時にCを加えクリームを調製する。

本発明の着色料で着色した皮膚をこの脱色クリームでよくのばしながらマッサージをすると、着色料がクリームに溶け込み、拭き取れば綺麗に脱色する。

次に本発明の皮膚着色料の実施例を挙げる。

(実施例)

例1 1液型ローション

A. ゲラニインタンニン	1.0%
グリセリン	5.0%

ソルビトール 4.0%

精製水で100%とする。

B. ポリオキシエチレン(20) ソルビタンモノ

ラウレート 1.5%

エタノール 5.0%

香料 適量

C. 精製水 20.0%

酢酸亜鉛 0.5%

A、B、Cの各成分を混合攪拌し、これらを溶解してローションを製造する。これを皮膚に塗擦すると薄い黄色の着色が得られる。

例2 1液型ローション

A. ハマメリスタンニン	2.0%
グリセリン	5.0%
プロピレングリコール	4.0%
加水分解コラーゲン	5.0%
精製水で100%とする。	.

B. ポリオキシエチレン(20) ソルビタンモノ

ラウレート 1.5%

エタノール 5.0%

香料 適量
 C. 精製水 20.0%
 塩化マグネシウム 1.2%
 A. B. C の各成分を混合攪拌し、これらを溶解してローションを調製する。これを皮膚に塗布すると茶系の褐色の着色が得られる。

例3 1液型水性ゲル

A. 五倍子タンニン	2.0%
ゲラニインタンニン	2.0%
グリセリン	5.0%
ポリエチレングリコール400	8.0%
ヒドロキシメチルセルロース	1.5%
ヒアルロン酸ナトリウム	0.1%

精製水で100%とする。

B. ポリオキシエチレン(20) ソルビタンモノラウレート	1.5%
エタノール	5.0%
香料	適量
C. 精製水	20.0%
塩化アルミニウム	0.8%

冷却しながらCを加える。これを皮膚に塗擦するとやや暗い緑色の着色が得られる。

例5 1液型スティック剤

アレカタンニン	5.0%
グリセリン	3.0%
エタノール	2.0%
ショ糖脂肪酸エステル	20.0%
デキストリン脂肪酸エステル	30.0%
塩化第一錫	1.3%
精製水	2.0%
カルナウバロウ	1.2%
サラシミツロウ	3.0%
アーモンド油	5.0%
シリコン油	5.0%

ワセリンで100%とする。

各成分を加熱しながら均一に混合し、冷却して製造する。これを皮膚に塗擦すると、濃い肌色に着色する。

例6 2液型ローション

A. カテキンタンニン	1.0%
-------------	------

A. B. C の各成分を混合攪拌し、これらを溶解して水性ゲルを製造する。これを皮膚に塗布すると明るい褐色の着色が得られる。

例4 1液型乳液

A. ハマメリスタンニン	3.0%
グリセリン	5.0%
ポリエチレングリコール400	8.0%
ニンジン乾燥エキス	0.1%
ケルトロール	0.6%

精製水で100%とする。

B. ポリオキシエチレン(20) ソルビタンモノステアレート	1.0%
親油型モノステアリン酸グリセリド	0.5%
セタノール	1.0%
オクタン酸トリグリセリド	5.0%
スクワラン	8.0%

C. 精製水	10.0%
塩化第二錫	0.5%

A. B を加熱溶解し、B を A に加えて乳化し、

1,3-ブチレングリコール	3.0%
ソルビトール	7.0%
PCAナトリウム(50%溶液)	3.0%
精製水で100%とする。	

B. 塩化第一錫	0.8%
L-システイン塩酸塩	0.4%
精製水で100%とする。	

A. B の各成分を別々に溶解し、まず A を皮膚に塗布し、よく擦り込む。次に B を塗布して皮膚上で発色させる。このものは、明るい赤褐色に発色する。

例7 2液型水性ゲル

A. ゲラニインタンニン	2.0%
ポリエチレングリコール400	8.0%
グリセリン	5.0%
ヒドロキシエチルセルロース	1.5%
精製水で100%とする。	

B. 水素添加レシチン	8.0%
2-エチルヘキシル酸トリグリセライド	4.0%

A. 3-ブチレングリコール	20.0%
C. エタノール	10.0%
プロピレングリコール	5.0%
ショウキョウアルコールエキス	5.0%
塩化第一錫	0.8%
塩化第二錫	0.4%

精製水で100%とする。

A, Bを加熱しホモミキサーにて混合溶解する。これを冷却してゲルを製造する。別にCを混合溶解する。まず、ゲルを皮膚に塗布し、よく擦り込み、その上にCを塗布すると、明るい茶褐色の着色が得られる。

例8 2液型クリーム

A. ハマメリスタンニン	3.0%
グリセリン	5.0%
ジプロピレングリコール	8.0%
プロデュウ100 (味の素㈱製 保湿剤)	4.0%
ケルトロール	0.6%

精製水で100%とする。

試験例1. 各種タンニンと水溶性金属塩との皮膚発色試験

A. 供試試料

本試験に使用した供試試料の組成は下記の通りである。

1) 各種タンニン液

タンニン	2.0%
プロピレングリコール	10.0%
エタノール	10.0%
添加剤	0.5%

精製水で100%とする。

2) 各種金属塩液

0.1M水溶性金属塩を使用

B. 試験方法

男性ボランティア5名の左右前腕屈側部に一辺3cmの正方形を4つとり、その中に先ず1)組成のタンニン液を、次に2)の金属液を塗布して発色状態を観察した。次に、水で発色部位を洗って染色状態を観察した。

B. ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノス	2.5%
テアレート	1.5%
親油型モノステアリン酸グリセリド	1.5%
セタノール	3.0%
ワセリン	5.0%
オクタン酸トリグリセリド	5.0%
オクチルドデカノール	6.0%
スクワラン	11.0%
C. 塩化アルミニウム	0.5%
塩化第二鉄	1.0%

精製水で100%とする。

A, Bを加熱溶解し、BをAに加えて乳化し冷却してクリームを製造する。別にCの成分を混合溶解する。まず、クリームを皮膚に塗擦し、次にその上にCを塗布するとやや暗い褐色の着色が得られる。

本実施例の%は重量%である。

次に本発明の試験例を示す。

C. 試験結果

第1表の通りであった。

第1表

番号	タンニン	金属塩	添加剤	発色色調	染色色調
1	ガラニンタンニン	塩化第一錫	-	黄土色	黄色
2	ガニイクサンニン	酢酸亜鉛	-	赤色	赤色
3	ハカリオクサンニン	リソノ酸銅	-	褐色	赤褐色
4	カカリオクサンニン	酢酸亜鉛	-	黄褐色	褐色
5	好キサンニン	塩化アルミニウム	-	赤色	板色
6	好キサンニン	塩化第二錫	-	緑色	黄緑色
7	バカラニン	塩化第一錫	-	灰茶色	肌色
8	五倍子タンニン	硫酸錫	-	黒緑色	深褐色
9	クニン酸	酢酸亜鉛	-	灰白色	白色
10	クニン酸	塩化第二錫	-	淡褐色	緑色
11	好キサンニン	塩化第一鉄	-	黒褐色	暗褐色
12	好キサンニン	塩化マグネシウム	-	朱色	橙色
13	ガラニンタンニン	酢酸亜鉛	-	黄土色	肌色
14	ガラニンタンニン	塩化マグネシウム	-	黄色	レモン色
15	好キサンニン	塩化アルミニウム	-	茶褐色	こげ茶色
16	ガラニンタンニン	塩化マグネシウム	-	赤褐色	赤色
17	好キサンニン	酢酸亜鉛	-	橙色	オレンジ色
18	ガラニンタンニン	塩化第二錫	-	茶褐色	橙色
19	好キサンニン	塩化第二錫	L-シテイン	赤褐色	赤褐色
20	五倍子タンニン	塩化第一錫	L-シテイン	茶褐色	茶色
21	ガラニンタンニン	塩化第二錫	DL-シテイン	褐色	こげ茶色

試験例2. 各種タンニンと水溶性金属塩とのヒ

ト皮膚での発色剤安定性試験

A. 供試試料

試験例1.に使用した試験例番号1, 4, 6,
11, 13, 15, 16及び19について経日的な着色調の
変化を観察した。結果を第2表に掲げる。

第2表

番号	タンニン	金属塩	添加剤	色 調		
				0日目	2日目	3日目
1	ガラニンタンニン	塩化第一スズ	-	黄色	黄色	うすい黄褐色
4	ハマリスタンニン	酢酸亜鉛	-	赤褐色	赤褐色	うすい茶褐色
6	ガリチタンニン	塩化第二錫	-	黄緑色	黄緑色	うすい黄緑色
11	ガリチタンニン	塩化第一鉄	-	暗褐色	暗褐色	褐色
13	ガリチタンニン	酢酸亜鉛	-	肌色	肌色	うすい黄土色
15	カナキタンニン	塩化マグネジウム 酢酸亜鉛 塩化第一錫	-	こげ茶色	こげ茶色	茶色
16	ガラニンタンニン ガリチタンニン ガリチタンニン	塩化マグネジウム 塩化第二錫	L-シスチン 塩酸塩	赤色	赤色	うすい茶色
19				赤褐色	赤褐色	うすい茶褐色

(発明の効果)

本発明はさまざまな人々のもつ日焼けの肌色を
実際皮膚上に再現できるような多様な発色性を持
ち、皮膚に対し安全でしかも、なじみが良く洗浄
等によっても脱色しない皮膚着色料である。